



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 12 592 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 4/88**  
H 01 M 8/10  
H 01 M 4/90  
C 09 D 11/00

②① Aktenzeichen: 198 12 592.5  
②② Anmeldetag: 23. 3. 98  
④③ Offenlegungstag: 7. 10. 99

**DE 198 12 592 A 1**

⑦① **Anmelder:**  
Degussa-Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦② **Erfinder:**  
Zuber, Ralf, Dr., 63762 Großostheim, DE; Fehl, Knut,  
36381 Schlüchtern, DE; Starz, Karl-Anton, Dr., 63517  
Rodenbach, DE; Stenke, Udo, 63814 Mainaschaff,  
DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE	1 96 11 510 A1
DE	1 96 06 612 A1
DE	1 96 02 629 A1
US	54 15 888 A
US	52 11 984 A
EP	5 77 291 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Membran-Elektroden-Einheit für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen. Die Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einer Polymer-Elektrolyt-Membran und beidseitig aufgetragenen porösen Reaktionsschichten aus Katalysator und einem Protonen leitenden Polymer, einen sogenannten Ionomer. Die Membran-Elektroden-Einheit ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Anteil A1 des Katalysators der Reaktionsschichten mit dem Ionomer durchtränkt und im Ionomer eingebettet ist, während ein Teil A2 des Katalysators vom Ionomer freigehalten ist, wobei die Anteile A1 und A2 im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1 stehen.

**DE 198 12 592 A 1**

**Best Available Copy**

Die Erfindung betrifft Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Brennstoffzellen, bei denen ein festes Polymer als Elektrolyt eingesetzt wird.

Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungskraftmaschinen.

Die sogenannte Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) eignet sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz als Energiewandler in Kraftfahrzeugen.

Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer stapelweisen Anordnung ("Stack") von Membran-Elektroden-Einheiten (MEB), zwischen denen bipolare Platten zur Gaszufuhr und Stromleitung angeordnet sind. Eine Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einer Polymer-Elektrolyt-Membran, die auf beiden Seiten mit Reaktionsschichten, den Elektroden, versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf die Elektroden werden sogenannte Gasverteilerstrukturen aus Kohlefaserpapier oder Kohlevlies aufgebracht, die einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden und eine gute Ableitung des Zellenstroms ermöglichen. Anode und Kathode enthalten sogenannte Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden sogenannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige Ruße bewährt.

Die Polymer-Elektrolyt-Membran besteht aus Protonen leitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomer bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säurefunktionen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, verwendet. Ein solches Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von B.I. du Pont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie sulfonierte Polyetherketone oder Arylketone oder Polybenzimidazole einsetzbar.

Die US-PS 4,876,115 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung einer porösen Gasdiffusionselektrode, welche eine Katalysatorbeladung von weniger als 0,5 mg/cm<sup>2</sup> auf Kohlenstoffpartikeln aufweist. Die Elektrode wird mit einer Lösung eines Protonen leitenden Materials imprägniert. Hierdurch werden die Oberflächen der Kohlenstoffpartikel mit dem Protonen leitenden Material beschichtet.

In der US-PS 5,234,777 wird eine Membran-Elektroden-Einheit vorgeschlagen, die aus einer Polymer-Elektrolyt-Membran und einer zusammengesetzten Schicht eines Platin-Trägerkatalysators und einem Ionomer besteht. Diese Schicht ist dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 10 µm dick und der Platin-Trägerkatalysator gleichmäßig in dem Protonen leitenden Ionomer dispergiert ist. Die Platinbeladung der Elektroden beträgt weniger als 0,35 mg/cm<sup>2</sup>. Die Elektroden sind mit der Polymer-Elektrolyt-Membran verbunden.

Zur Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten nach US-PS 5,234,777 werden verschiedene Verfahren beschrieben. In einer Ausführungsform wird der Pt/C-Trägerkatalysator in einer alkoholischen Lösung des Ionomers dispergiert. Diese Dispersion, auch als Tinte bezeichnet, wird auf eine PTFE-Trägerfolie (PTFE: Polytetrafluorethylen) aufgebracht, getrocknet und durch Heißpressen auf die gegenüberliegenden Seiten einer Polymer-Elektrolyt-Membran auflaminiert.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Polymer-Elektrolyt-Membran direkt mit einer Tinte eines Pt/C-Trägerkatalysators und einer Lösung eines Ionomers beschichtet. Die aufgebrachte Schicht wird bei mindestens 150°C getrocknet.

Die Reaktionsschichten nach US-PS 5,234,777 zeichnen sich durch eine homogene Verteilung des Katalysators im Ionomer aus. Durch das Heißpressen werden dichte und porenfreie Schichten von weniger als 10 µm, bevorzugt von 5 µm Dicke, mit Platinbeladungen von weniger als 0,35 mg Pt/cm<sup>2</sup> hergestellt. Bei den Membran-Elektroden-Einheiten nach US-PS 5,234,777 ist aufgrund der dichten, porenfreien Reaktionsschicht der Zugang der Reaktionsgase zum Katalysator begrenzt. Dies wirkt sich negativ auf die elektrochemische Leistung der PEM-Zelle, insbesondere beim Betrieb mit verdünnten Gasen wie Luft oder Reformgas, aus. Die mögliche Verwendung von Luft und Reformgas anstelle von Sauerstoff und Wasserstoff ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für den wirtschaftlichen Einsatz von Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen.

Ein weiterer Nachteil des in US-PS 5,234,777 beschriebenen Verfahrens ist die hohe Trocknungstemperatur von mindestens 150°C. Bei diesen Bedingungen können sich Lösungsmitteldämpfe an der Katalysatorschicht entzünden und die Membran-Elektroden-Einheit zerstören.

In der DE 196 02 629 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit vorgeschlagen, bei dem ein Edelmetallkatalysator auf einem Kohlenstoffträger verwendet wird, an dem das Ionomer als Kolloid adsorbiert ist. Dazu wird eine kolloidale Lösung des Ionomers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel hergestellt und der Trägerkatalysator damit behandelt. Der mit dem Kolloid beschichtete Trägerkatalysator wird zu einer Tinte verarbeitet und damit eine Elektrode hergestellt, die mit der Polymer-Elektrolyt-Membran verpresst wird.

Die nach DE 196 02 629 A1 hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten zeigen jedoch keinen verbesserten Zugang der Reaktionsgase zum Katalysator. Weiterhin ist es sehr schwierig, eine definierte und reproduzierbare Verteilung des Ionomers in kolloidaler Form auf dem Trägerkatalysator zu erreichen. Die Stabilität des kolloidalen Ionomers ist begrenzt. Die Übertragung des Verfahrens in eine Serienfertigung ist daher nur bedingt möglich.

In der EP 0 797 265 A1 wird eine Membran-Elektroden-Einheit für PEM-Brennstoffzellen mit einer hohen Gesamtporosität und verbesserter elektrochemischer Leistung beschrieben. Die hohe Porosität wird durch den Einsatz von Po-

renbildnern in Kombination mit einem speziellen Sprühverfahren erreicht. Das Verfahren besitzt den Nachteil, daß der Porenbildner zu Kontaminationen führt und zusätzliche Schritte benötigt werden, um den Porenbildner aus der Membran-Elektroden-Einheit zu entfernen.

Für den breiten kommerziellen Einsatz von PEM-Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen ist eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Zellenleistung sowie eine deutliche Verminderung der Systemkosten notwendig, die zum großen Teil durch die benötigten Platingruppenmetalle verursacht werden. Zur Verringerung der Kosten pro Kilowatt installierter Leistung muß daher die Beladung der Elektroden einer PEM-Zelle mit den Platingruppenmetallen vermindert werden. Hierfür ist es erforderlich, die Elektrokatalysatoren weiter zu verbessern und effektiver auszunutzen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Membran-Elektroden-Einheit sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermeiden. Insbesondere war es die Aufgabe, den Gastransport in der Reaktionsschicht zu erleichtern und somit einen verbesserten Zugang der Reaktionsgase zum Katalysator zu ermöglichen.

Diese Aufgabe wird durch eine Membran-Elektroden-Einheit für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen gelöst, welche eine Polymer-Elektrolyt-Membran mit beidseitig aufgetragenen porösen Reaktionsschichten aus Katalysator und Ionomer aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsschichten eine inhomogene Mikrostruktur aufweisen, welche gebildet wird aus einem mit Ionomer durchtränkten und im Ionomer eingebetteten Anteil A1 des Katalysators und dem restlichen Anteil A2 des Katalysators, der vom Ionomer freigehalten ist, wobei die Anteile A1 und A2 im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 10 : 1, stehen.

Die erfindungsgemäße Mikrostruktur der Membran-Elektroden-Einheit wird von den beiden unterschiedlichen Katalysatoranteilen A1 und A2 gebildet, die miteinander vermischt sind. Die beiden Katalysatoranteile sind gleichmäßig über die jeweilige Reaktionsschicht verteilt. Es liegt also keine makroskopische Inhomogenität vor, wie zum Beispiel in Form eines für beide Katalysatoranteile unterschiedlichen Konzentrationsgradienten über die Dicke der Reaktionsschicht. Die Inhomogenität besteht vielmehr darin, daß die unterschiedlich aufgebauten Katalysatorpartikel (mit und ohne Umhüllung aus Ionomer) miteinander vermischt sind und somit eine Inhomogenität im Nahbereich der Katalysatorpartikel vorliegt.

Die inhomogene Mikrostruktur ermöglicht einen sehr guten Zu- und Abgang der Reaktionsgase über die von Ionomer freigehaltenen Katalysatorpartikel, wie auch eine verlustarme Ableitung des Protonenstroms über die mit Ionomer durchtränkten Partikel. Durch Wahl der Gewichtsanteile A1 und A2 können die Eigenschaften der Reaktionsschichten optimiert werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit wird ein aus den folgenden Schritten bestehendes Verfahren eingesetzt:

- a) Anfertigen einer Tinte A durch Dispergieren des Anteils A1 des Katalysators in einer Lösung aus einem Ionomer in einem Lösungsmittel A,
- b) Anfertigen einer Tinte B durch Dispergieren des Anteils A2 des Katalysators in einem Lösungsmittel B,
- c) Vereinigen von Tinte A und Tinte B zu einer gemeinsamen Tinte C,
- d) Homogenisieren von Tinte C,
- e) Beschichten der Polymer-Elektrolyt-Membran mit Tinte C und
- f) Trocknen der Beschichtung,

wobei Lösungsmittel A und B nicht miteinander mischbar sind und Lösungsmittel B kein Lösevermögen für das Ionomer aufweist.

Die spezielle Struktur der Membran-Elektroden-Einheit beruht also auf der Verwendung einer Tinte C, die durch Vereinigen und sorgfältiges Homogenisieren der beiden Tinten A und B gebildet wird. Der Katalysatoranteil A1 in Tinte A ist vom Ionomer durchtränkt. Der Katalysatoranteil A2 in Tinte B kommt dagegen nicht mit Ionomer in Kontakt. Dies bleibt auch nach Vereinigen der beiden Tinten so, da die Lösungsmittel A und B nicht miteinander mischbar sind und außerdem das Lösungsmittel B kein oder nur ein sehr schlechtes Lösevermögen für das Ionomer aufweist.

Beim Trocknen der Tinten verdampfen die Lösungsmittel und lassen eine hochporöse Reaktionsschicht zurück. Das Porenvolumen der so hergestellten Reaktionsschichten liegt zwischen 0,7 und 1,3, bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 ml/g, für Poren mit Durchmessern von 0,03 bis 1 µm. Beim Verdampfen der Lösungsmittel wird gleichzeitig auch das Ionomer verfestigt, so daß es nicht nachträglich die Katalysatorpartikel von Katalysatoranteil A2 benetzen kann. Durch das Lösungsmittel der Tinte B wird also erzwungen, daß die in ihr enthaltene Menge an Katalysator auch in der fertigen Schicht von Ionomer freigehalten ist.

In Schritt a) des Verfahrens wird der vorgesehene Anteil A1 des Katalysators in einer Lösung des Ionomers dispergiert. Dabei wird der Katalysator vom Ionomer durchtränkt. Lösungsmittel A muß ein gutes Lösevermögen für das Ionomer aufweisen. Das Ionomer wird in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in Lösungsmittel A gelöst.

Für das Verfahren ist also die richtige Auswahl der Lösungsmittel entscheidend. Die Auswahl ist abhängig vom Ionomer, welches für die Reaktionsschichten eingesetzt werden soll. Die folgenden Angaben zu möglichen Lösungsmitteln gelten für den Fall, daß als Ionomer ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen verwendet wird. Wie schon eingangs erwähnt, ist ein solches Material unter dem Handelsnamen Nafion® erhältlich. Soll ein anderes Ionomer verwendet werden, so sind unter Umständen andere Lösungsmittel zu wählen, die den Forderungen des Verfahrens gerecht werden. Dabei läßt die Forderung, daß Lösungsmittel A und B nicht mischbar sein sollen, eine Mischbarkeit im geringen Umfang zu, wenn dadurch die Struktur der erzielbaren Reaktionsschichten nur unwesentlich von der erfindungsgemäßen Struktur abweicht. Gleiches gilt für die Forderung, daß Lösungsmittel B kein Lösevermögen für das Ionomer aufweisen soll.

Als Lösungsmittel A kommen ein- und mehrwertige Alkohole, Glykole sowie Glykoletheralkohole und Glykolether mit einer Verdunstungszahl (VZ) größer 600, bevorzugt größer 800, zum Einsatz. Die Verdunstungszahl wird nach DIN

53 170 bestimmt. Sie ist ein relativer Wert. Als Bezugsgröße dient Diethyläther. Durch die Verdunstungszahl von über 600 ist das Lösungsmittel für Siebdruckverfahren geeignet. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Hexylenglykol und andere.

Als Lösungsmittel B werden unpolare Kohlenwasserstoffe oder schwach polare Lösungsmittel verwendet, die kein Lösungsvermögen für das in Tinte A eingesetzte Ionomer zeigen und nicht mit Lösungsmittel A mischbar sind. Beispiele sind langkettige Paraffine wie Shell-Sol D70 oder langkettige aliphatische Carbonsäureester wie Dodecansäuremethylester (Methyldodecanoat) oder Decansäureethylester (Ethyldecanoat). Auch diese Materialien müssen für Siebdruckverfahren geeignet sein und Verdunstungszahlen (VZ) größer als 600 aufweisen.

Nach Vereinigung von Tinte A und Tinte B zu Tinte C wird Tinte C homogenisiert. Dabei können bekannte Hilfsmittel zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel Hochgeschwindigkeitsrührer, Ultraschallbäder oder Dreiwalzwerke.

Die homogenisierte Mischung kann mittels verschiedener Techniken auf die Polymer-Elektrolyt-Membran aufgebracht werden. Hierzu gehören zum Beispiel das Sprühen, Pinseln, Streichen oder Drucken.

Die Trocknung der aufgetragenen Schicht sollte bei Temperaturen zwischen 60 und 140, bevorzugt zwischen 70 und 120°C, erfolgen. Die Reaktionsschichten weisen Schichtdicken zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 100 µm auf. Unterhalb einer Dicke von 5 µm wird die Schicht aufgrund ihrer porösen Struktur unregelmäßig. Daraus resultiert eine verminderte elektrische Leitfähigkeit. Oberhalb von 100 µm nimmt die elektrochemische Nutzbarkeit der Reaktionsschicht deutlich ab. Für die häufigsten Anwendungsfälle haben sich Schichtdicken zwischen 15 und 50 µm besonders bewährt.

Der Anteil des in Tinte B dispergierten Katalysators liegt zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators (Anteil A1 + Anteil A2).

Der Anteil von Lösungsmittel B an der Gesamtmenge von Lösungsmittel in der gemischten Tinte sollte zwischen 5 und 35 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 25 Gew.-%, liegen. Ein zu großer Anteil an Lösungsmittel B beeinträchtigt die Konsistenz der Tinte. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten sollte ein Mindestanteil von 5 Gew.-% an Lösungsmittel B nicht unterschritten werden, um eine ausreichende Benetzung der in Tinte B enthaltenen Menge des Katalysators zu gewährleisten.

Als Katalysatoren können alle auf dem Gebiet der Brennstoffzellen bekannten Trägerkatalysatoren als auch trägerfreie Katalysatoren eingesetzt werden. Im Falle von Trägerkatalysatoren wird als Träger ein feinteiliger, elektrisch leitfähiger Kohlenstoff eingesetzt. Bevorzugt werden Ruße, Graphit oder Aktivkohlen verwendet. Als katalytisch aktive Komponente dienen die Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium oder Legierungen davon. Die katalytisch aktiven Metalle oder Metallegierungen können weitere Legierungszusätze wie Ruthenium, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Eisen, Kupfer, Nickel etc. enthalten. Abhängig von der Schichtdicke der Elektrode sind Flächenkonzentrationen an Metall in den Reaktionsschichten zwischen 0,01 und 5 mg Metall/cm<sup>2</sup> möglich. Für die Herstellung der Reaktionsschichten können Platin-Elektrokatalysatoren auf Ruß (Pt/C) mit 5 bis 80 Gew.-% Platin, aber auch trägerfreie Katalysatoren wie beispielsweise Platin-Mohre oder Platin-Pulver mit hoher Oberfläche eingesetzt werden. Häufig wird als Träger der Ruß Vulcan XC 72 der Firma Cabot verwendet.

Die folgenden Beispiele und Figuren verdeutlichen das Wesen der Erfindung. Es zeigen:

Fig. 1 Aufbau der erfindungsgemäßen Reaktionsschichten,

Fig. 2 Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Luftbetrieb für die MEE von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1,

Fig. 3 Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Luftbetrieb für die MEE von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1,

Fig. 4 Porosimeterkurve für Vergleichsbeispiel 1,

Fig. 5 Porosimeterkurve für Beispiel 3.

Fig. 1 zeigt den Aufbau der inhomogenen Mikrostruktur der erfindungsgemäßen Reaktionsschichten. (1) bezeichnet die Polymer-Elektrolyt-Membran. Auf dieser Membran ist die Reaktionsschicht (2) aufgebracht. (3) und (6) bezeichnen die Kohlenstoff-Trägerpartikel und (4) die auf den Trägerpartikeln abgeschiedenen Kristallite der katalytisch aktiven Metallkomponenten. Die Kohlenstoffpartikel (3) gehören zum Katalysatoranteil A1. Sie sind mit Ionomer durchtränkt und im Ionomer eingebettet, was durch die die Partikel (3) umgebende Ionomerhülle (5) verdeutlicht ist. Die Kohlenstoffpartikel (6) gehören dem Katalysatoranteil A2 an. Sie sind weder mit Ionomer durchtränkt noch im Ionomer eingebettet.

Zwischen den Partikeln befinden sich Poren (7), die durch das verdampfende Lösungsmittel B zurückgelassen wurden.

Durch die enge Nachbarschaft von unterschiedlichen Katalysatorpartikeln (mit und ohne Einbettung im Ionomer) entsteht eine inhomogene Mikrostruktur der Reaktionsschichten.

Die Beispiele 1-4 beschreiben die Herstellung von erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten, während das Vergleichsbeispiel VB1 die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach US-PS 5,234,777, Protocol II, zeigt. Alle Membran-Elektroden-Einheiten wurden in einer PEM-Brennstoffzelle mit einer Fläche der Elektrode von 25 cm<sup>2</sup> im drucklosen Wasserstoff/Luft-Betrieb (1 bar/1 bar) getestet. Als Material zur Gasverteilung diente Kohlefaserpapier des Typs TGP-H-090/30% wet proof der Fa. ETEK Inc., Natick (USA).

Polymer-Elektrolyt-Membranen können in einer azidischen, Protonen leitenden H<sup>+</sup>-Form oder nach Austausch der Protonen gegen einwertige Ionen wie zum Beispiel Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> in einer nichtazidischen Na<sup>+</sup>- oder K<sup>+</sup>-Form vorliegen. Die nichtazidische Form der Polymermembranen ist gewöhnlich gegenüber Temperaturbelastungen beständiger als ihre azidische Form.

In den folgenden Beispielen wurden daher die Protonen leitenden Materialien in ihrer Na<sup>+</sup>-Form verwendet. Im letzten Verfahrensschritt der Herstellung wurden die Iomere durch sogenannte Rück-Protonierung wieder in die azidische, Protonen leitende Form überführt. Die Rück-Protonierung erfolgte durch Behandeln der Membran-Elektroden-Einheiten in Schwefelsäure.

# DE 198 12 592 A 1

## Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

In Anlehnung an Protocol II der US-PS 5,234,777 wurde eine MEE wie folgt hergestellt: Es wurde eine Dispersion von 1 g Pt/C-Katalysator (Trägerkatalysator 20%Pt auf Vulcan XC72) 10 g einer 5%-igen Nafion-Lösung in niedrigsiedenden Alkoholen (Fa. Aldrich, Karlsruhe), 3,3 g Glycerin, 8,2 g Wasser und 0,47 g 1 N NaOH-Lösung hergestellt. Die Mischung wurde im Ultraschallbad dispergiert. Eine Nafion® 115-Membran in Na<sup>+</sup>-Form wurde auf einer beheizten Platte befestigt. Die Mischung wurde auf eine Seite der Membran aufgebracht und bei 150°C getrocknet. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis die gewünschte Platinbeladung von 0,25 mg Pt/cm<sup>2</sup> erreicht war. Anschließend wurde auch die Rückseite der Membran in gleicher Weise beschichtet. Vor dem Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle wurde die mit Katalysator beschichtete Membran in 0,5 M Schwefelsäure-Lösung reprotoniert. Die Schichtdicke der Elektrode betrug 10 µm. Die Gesamtbeladung der Membran-Elektroden-Einheit mit Platin betrug 0,5 mg/cm<sup>2</sup>.

### Beispiel 1

Zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit wurden die folgenden Tinten hergestellt:

#### Tinte A

Trägerkatalysator	24,0 g	
20 % Pt auf Vulcan XC 72		20
Nafion-Lösung	150,0 g	
(6,7% in Propylenglykol)		
Natronlauge (10%)	3,0 g	

#### Tinte B

Trägerkatalysator	6,0 g	
20 % Pt auf Vulcan XC 72		
Dodecansäuremethylester	40,0 g	30
Natronlauge (10%)	1,0 g	

### Beispiel 2

Zur Herstellung einer weiteren Membran-Elektroden-Einheit wurden folgende Tinten hergestellt:

#### Tinte A

Trägerkatalysator	11,1 g	40
20 % Pt auf Vulcan XC 72		
Nafion-Lösung	74,0 g	
(5,4% in Propylenglykol)		
Natronlauge (10%)	1,0 g	

#### Tinte B

Trägerkatalysator	1,3 g	
20 % Pt auf Vulcan XC 72		50
Dodecansäuremethylester	16,3 g	
Natronlauge (10%)	0,7 g	

### Beispiel 3

Es wurden die folgenden Tinten hergestellt:

#### Tinte A

Trägerkatalysator	16,7 g	60
20 % Pt auf Vulcan XC 72		
Nafion-Lösung	164,0 g	
(4,15% in Propylenglykol)		
Natronlauge (10%)	2,0 g	65

## Tinte B

	Trägerkatalysator	4,1 g
	20 % Pt auf Vulcan XC 72	
5	Dodecansäuremethylester	13,5 g
	Natronlauge (10%)	0,5 g

## Beispiel 4

10 Zur Herstellung einer weiteren Membran-Elektroden-Einheit wurden folgende Tinten hergestellt:

## Tinte A

15	Trägerkatalysator	10,8 g
	20 % Pt auf Vulcan XC 72	
	Nafion-Lösung	117,0 g
	(3,8% in Propylenglykol)	
20	Natronlauge (10%)	1,5 g

## Tinte B

	Trägerkatalysator	2,5 g
25	20 % Pt auf Vulcan XC 72	
	Shellsol D70 (Fa. Shell)	12,5 g
	Natronlauge (10%)	0,5 g

30 Die Tinten A und B der Beispiele 1 bis 4 wurden jeweils zu einer Tinte C vereinigt und sorgfältig homogenisiert. Die fertigen Tinten hatten die in Tabelle 1 wiedergegebenen Eigenschaften:

Tabelle 1

Eigenschaften der fertigen Tinten C

35

Eigenschaften der fertigen Tinten C

		Beispiel				
40		1	2	3	4	
	Viskosität	1,3	1,5	0,43	1,8	Pa·s
45	Anteil des Lösungsmittels B an Gesamtmenge der Lösungsmittel A+B	22,2	18,8	7,9	10,0	Gew.-%
50	Anteil A2 des in Tinte B dispergierten Katalysators, bezogen auf A1+A2	20	10,5	19,7	18,8	Gew.-%
55						
60	A1:A2	4:1	9:1	4:1	4,4:1	

65 Die Viskosität der Tinten wurden mit einem Haake-Rotations-Viskosimeter RV20 bei  $100 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Die Tinten wurden im Siebdruckverfahren auf Nafion® 115-Membranen in der  $\text{Na}^+$ -Form aufgedruckt und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Anschließend wurde die Rückseite der Membranen auf die gleiche Weise mit der Katalysator-tinte beschichtet. Die Reprotonierung erfolgte in 0,5 M Schwefelsäure. Die Platinbeladung pro Reaktionsschicht betrug bei allen erfin-

dungsgemäßen Beispielen 0,225 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Das entsprach einer Gesamtbeladung der Membran-Elektroden-Einheit mit Platin von 0,45 mg/cm<sup>2</sup>. Die Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 20 und 25 µm.

Mit Hilfe der Quecksilber- porosimetrie wurde die Porenverteilung der Reaktionsschichten ermittelt. Die erfindungsgemäßen Reaktionsschichten zeigten ein deutlich größeres Porenvolumen gegenüber den Reaktionsschichten von Vergleichsbeispiel 1. Das verbesserte Porenvolumen wurde ohne Zusatz von externen Porenbildnern erreicht. Die für Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 1 gemessenen Porenvolumina sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die erfindungsgemäßen Reaktionsschichten zeichnen sich durch ein größeres Porenvolumen und durch eine andere Porenstruktur aus. Die Porenradien im Bereich des Maximums der Porenverteilung sind bei den erfindungsgemäßen Reaktionsschichten etwa doppelt so groß wie im Vergleichsbeispiel 1. Die Fig. 4 und 5 zeigen die Meßkurven der Porosimeternmessungen für das differenzielle Eindringen des Quecksilbers in die Poren der Schichten.

Tabelle 2

Porenvolumen und Porenverteilung

Beispiel	Porenvolumen d=0,03 bis 1 µm [ml/g]	Maximum der Porenverteilung bei [µm]
VB1	0,6	0,09
B3	0,88	0,2

Die gemessenen Zellspannungen im Luftbetrieb in Abhängigkeit von der Stromdichte sind beispielhaft in Fig. 2 für die Zellen von Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 und in Fig. 2 für die Zellen von Vergleichsbeispiel 1 und von Beispiel 2 dargestellt. Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Membran- Elektroden- Einheiten eine deutlich verbesserte elektrische Leistung im Vergleich zum Stand der Technik (VB1) liefern.

Tabelle 3 zeigt die bei einer Belastung der Zellen mit einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> noch gemessenen Zellspannungen.

Tabelle 3

Zellspannungen im Luftbetrieb bei 500 mA/cm<sup>2</sup>

Beispiel	Zellspannung [mV]
Vergleichsbeispiel 1	436
Beispiel 1	540
Beispiel 2	530
Beispiel 3	495
Beispiel 4	487

## Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen enthaltend eine Polymer-Elektrolyt-Membran mit beidseitig aufgetragenen porösen Reaktionsschichten aus Katalysator und Ionomer, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsschichten eine inhomogene Mikrostruktur aufweisen, welche gebildet wird aus einem mit Ionomer durchtränkten und im Ionomer eingebetteten Anteil A1 des Katalysators und dem restlichen Anteil A2 des Katalysators, der vom Ionomer freigehalten ist, wobei die Anteile A1 und A2 im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 10 : 1, stehen.
2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsschichten ein Porenvolumen zwischen 0,7 und 1,3, bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 ml/g, für Poren mit Durchmessern von 0,03 bis 1 µm aufweisen.
3. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Reaktionsschichten zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 100 µm, liegt.
4. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Ionomer um ein

Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen handelt.

5. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Katalysatoren der Reaktionsschichten um Trägerkatalysatoren von katalytisch aktiven Metallen oder Metallegierungen auf einem elektrisch leitfähigen und hochoberflächigem Kohlenstoff handelt, wobei die katalytisch aktiven Metalle in einer Konzentration von 0,01 bis 5 mg Metall/cm<sup>2</sup> in der Reaktionsschicht vorliegen.

6. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den katalytisch aktiven Metallen oder Metallegierungen um Metalle oder Legierungen der Platingruppenmetalle Platin, Palladium, Rhodium handelt.

7. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle oder Metallegierungen als weitere Legierungszusätze Ruthenium, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Eisen, Kupfer und Nickel allein oder in Kombination enthalten.

8. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Katalysatoren um Mohre der Platingruppenmetalle Platin, Palladium, Rhodium handelt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der vorstehenden Ansprüche, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- a) Anfertigen einer Tinte A durch Dispergieren des Anteils A1 des Katalysators in einer Lösung aus einem Ionomer in einem Lösungsmittel A,
- b) Anfertigen einer Tinte B durch Dispergieren des Anteils A2 des Katalysators in einem Lösungsmittel B,
- c) Vereinigen von Tinte A und Tinte B zu einer gemeinsamen Tinte C,
- d) Homogenisieren von Tinte C,
- e) Beschichten der Polymer-Elektrolyt-Membran mit Tinte C und
- f) Trocknen der Beschichtung,

wobei Lösungsmittel A und B nicht miteinander mischbar sind und Lösungsmittel B kein Lösevermögen für das Ionomer aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in der Membran und das Ionomer für die Reaktionsschichten in einer nichtazidischen Form vorliegen, und nach dem Trocknen der Schichten wieder in die azidische Form überführt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Ionomer um ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Lösungsmittel A um ein- oder mehrwertige Alkohole, Glykole, Glykoetheralkohole und Glykoether sowie um Mischungen davon handelt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel A eine Verdunstungszahl von mehr als 600, bevorzugt von mehr als 800, aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel A Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin oder Hexylenglykol oder eine Mischung davon ist.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Lösungsmittel B um unpolare Kohlenwasserstoffe oder schwach polare Lösungsmittel handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Lösungsmittel B um langkettige Paraffine oder langkettige aliphatische Karbonsäureester handelt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel B eine Verdunstungszahl von mehr als 600, bevorzugt von mehr als 800, aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel B Dodecansäuremethylester (Methyldodecanoat) oder Decansäureethylester (Ethyldecanoat) oder eine Mischung von beiden ist.

19. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionomer in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in Lösungsmittel A gelöst ist.

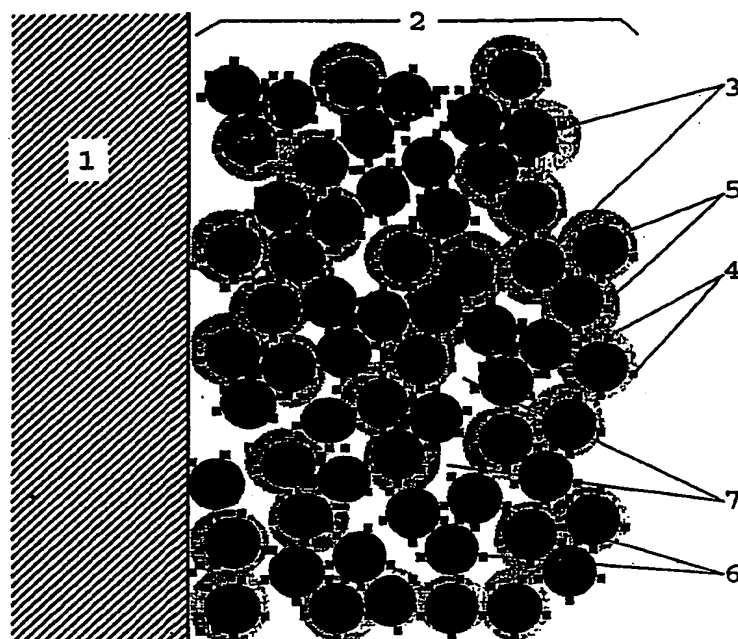
20. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel B in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 10 und 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Lösungsmittel A und B, eingesetzt wird.

21. Tinte zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 1-7, welche einen Katalysator, ein Ionomer und organische Lösungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Gemisch zweier Tinten A und B besteht, wobei Tinte A einen Katalysator, und eine Lösung eines Ionomers in einem Lösungsmittel A enthält, und Tinte B einen Katalysator und ein Lösungsmittel B aufweist, wobei Lösungsmittel A und B nicht miteinander mischbar sind und Lösungsmittel B kein Lösevermögen für das Ionomer besitzt.

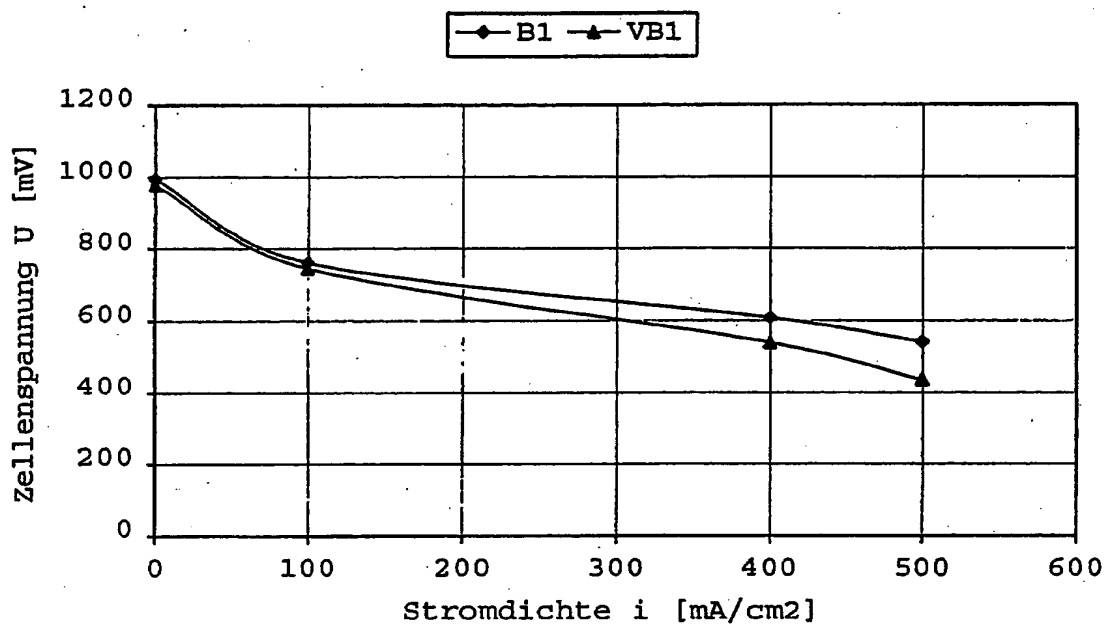
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen



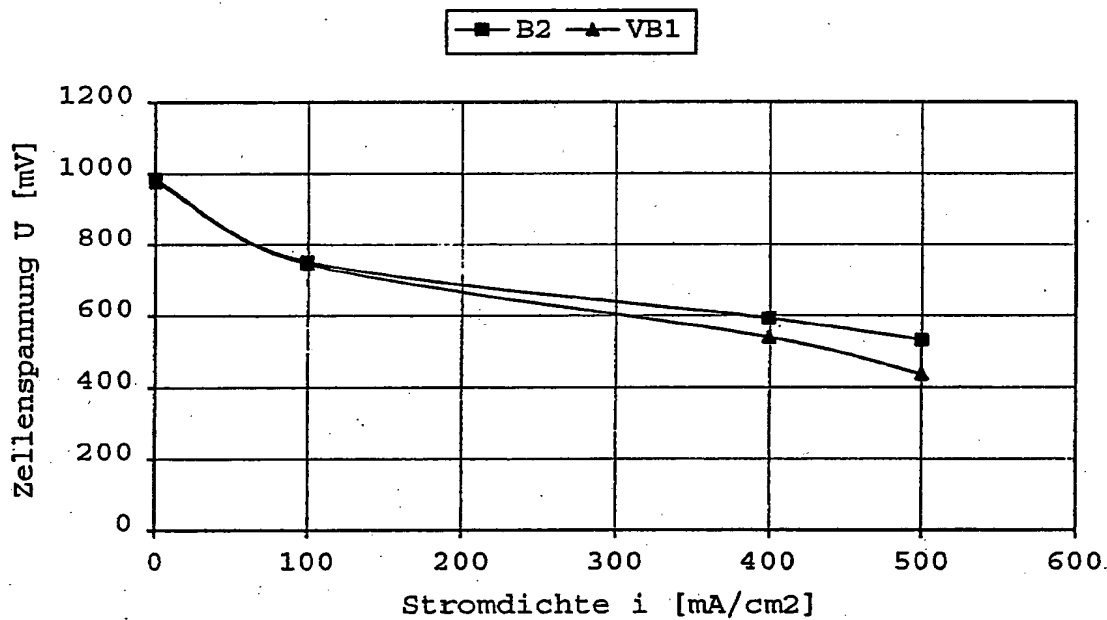
- Leerseite -



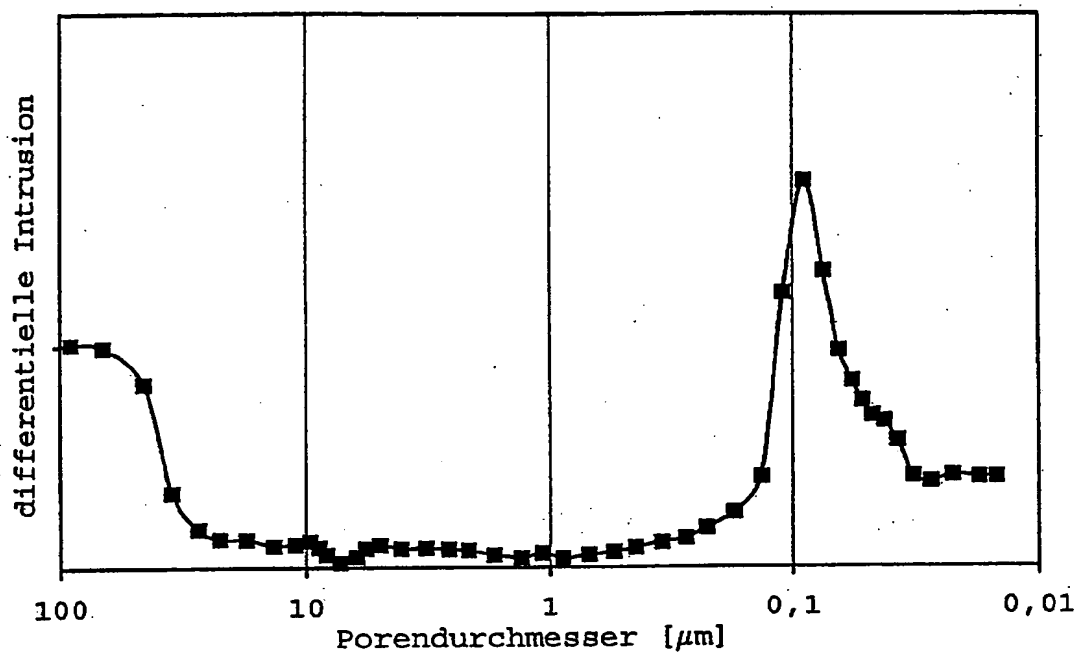
Figur 1



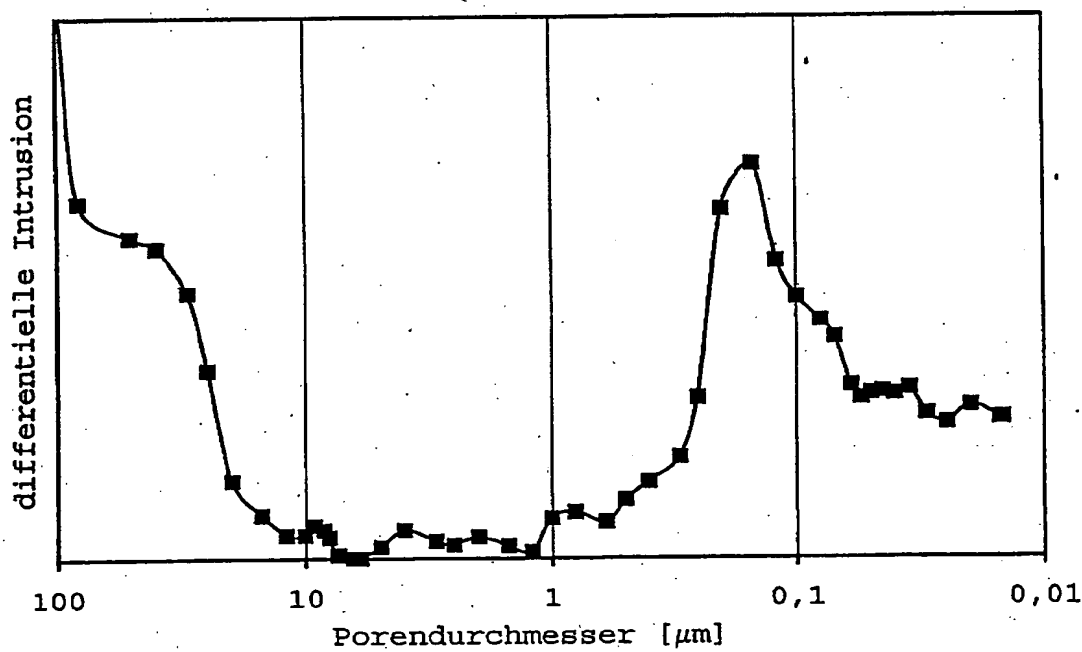
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**